

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-167795
(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl. H01M 10/40

(21)Application number : 11-352627 (71)Applicant : OJI PAPER CO LTD
(22)Date of filing : 13.12.1999 (72)Inventor : NAKAYAMA YASUAKI

(54) GEL PHASE ELECTROLYTE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gel phase electrolyte having good lithium ion transport rate and high ion conductivity.

SOLUTION: The gel phase electrolyte for a lithium ion secondary battery consists of matrix polymer, nonaqueous solvent, and lithium inorganic salt. The gel phase electrolyte further contains an ion exchange fiber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-167795

(P2001-167795A)

(43)公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 10/40

識別記号

F I

H 01 M 10/40

テ-マコ-ト^{*}(参考)

B 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L. (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-352627

(22)出願日 平成11年12月13日 (1999.12.13)

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 中山 靖章

東京都江東区東雲1-10-6 王子製紙株式会社機能材開発研究所

Fターム(参考) 5H029 AJ06 AM07 AM16 DJ09 DJ15
HJ01

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用ゲル状電解質

(57)【要約】

【課題】リチウムイオン輸率が優れ、さらにイオン伝導度も高いゲル状電解質を提供すること。

【解決手段】マトリックスポリマーと非水溶剤とリチウム無機塩からなるゲル状電解質に更にイオン交換纖維を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用ゲル状電解質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】マトリックスポリマーと非水溶剤とリチウム無機塩からなるゲル状電解質に更にイオン交換纖維を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用ゲル状電解質。

【請求項2】前記イオン交換纖維がアニオン交換纖維であることを特徴とする請求項1に記載されたリチウムイオン二次電池用ゲル状電解質。

【請求項3】イオン交換纖維がゲル状電解質中に0.1~2重量%含まれている請求項1又は2に記載されたリチウムイオン二次電池用ゲル状電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電池、特にリチウムイオン二次電池に適したゲル状電解質に関する。更にくわしくは、本発明はイオン交換纖維、中でもアニオン交換纖維を含有し、さらにマトリックスポリマーとリチウム無機塩と非水溶剤とを含有するリチウムイオン二次電池用ゲル状電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年エレクトロニクスの急速な発展に伴い、電子機器、特に携帯電話やノート型パソコンのような携帯型電子機器の軽量、小型化及び高性能化が進み、高エネルギー密度を持つ薄膜型二次電池の開発が急がれている。特にリチウムイオン二次電池は鉛蓄電池、ニッケルーカドミウム二次電池電池、ニッケルー水素二次電池電池を遙かに凌ぐ放電電圧とエネルギー密度を持っていることから二次電池の主流になっている。このように、エネルギー密度が大で、電池容量が大きく、繰り返し充放電性の良いリチウムイオン二次電池としては、コバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムのようないチウム複合酸化物からなる正極と、リチウムやリチウム合金もしくは炭素材料のようないチウムイオンをドープしたり脱ドープすることのできる物質からなる負極と、リチウム塩を含む非水性電解液に浸漬された多孔性膜のセパレータを、正極と負極の間にセパレータを配置して導電性密閉容器に封入して形成されているものが知られている。このようなリチウムイオン二次電池の場合、電池内部に存在する非水性電解液が外部に漏洩することを防止するため、外装容器を金属製の容器すなわち金属缶とするが、薄型化へは金属缶の加工上の限界がある。また容器構造も複雑となり、落下などの衝撃により電解液の漏洩が起き易いという問題がある。

【0003】非水性電解液を使用するリチウムイオン二次電池のこのような液漏洩問題を解消し、さらなる電池の高性能化を目指して、近年電池の各構成要素のポリマー化が検討されており、ポリマー電池として研究されている。中でも電解質のポリマー化はポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン系の各材料を中心に開発が進

んできている。電解質のポリマー化は、当初非水性電解液を全く含まない完全固体電解質として研究されてきたが、イオン伝導度が室温で 10^{-6} S/cm と非水性電解液のみの 10^{-3} S/cm に比べ非常に低く実用化には程遠いものであった。しかしながらポリマーに非水性電解液を含浸させてゲル状電解質としたものは、イオン伝導度が完全固体電解質に比べ 10^{-3} S/cm と非水性電解液のみと同等に大きい。さらに電解質をゲル状にしており、液体の非水性電解液を直接使用していないので漏洩の危険性が低い。そのため金属に代えて高分子フィルムを使用することが可能となるので、より薄型化を進めることができるようになった。

【0004】このようなポリマー電解質を使用したリチウムイオン二次電池として、非水性溶剤とリチウム無機塩電解質からなる電解液を高分子マトリックスに含浸させて構成したゲル状電解質を正極と負極の間に配置する構造のリチウムイオン二次電池が提案されている（特開平9-22727号公報等）。このような構造のリチウムイオン二次電池のゲル状電解質に使用されている高分子マトリックスとしては、上記したようにフッ素系樹脂等が使用されており、特にポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体の実用化が徐々に進んでいる。

【0005】しかしながらこのようなポリマー電解質は、イオン伝導度については実用に耐えられるレベルにはなったが、リチウムイオンの輸率で考えるならば0.3以下と低い値に止まっている。リチウムイオン二次電池はリチウムイオンが放電の時は負極から正極へ、充電の時は正極から負極へと移動しているシステムである。このとき電池系内にはリチウムイオンのみが移動（リチウムイオン輸率=1）していれば良いが、電解質塩を含んでいることからアニオンもまたリチウムイオンとは逆方向に移動している。特にポリマー電池では、電解質が液状ではなくゲル状になっているため、リチウムイオン輸率は低い値になると考えられている。

【0006】ポリマー電池においてリチウムイオン輸率が低い値であると、充・放電時に高分子電解質が分極を起こしてしまう。分極を起こしてしまうと、電気二重層のように正極と電解質との界面にアニオンが溜まっていくので、界面での抵抗値が上昇してゆき、逆に電流値は低下してゆく現象が起こってしまい電池特性が悪化してしまう。このような現状の中、イオン導電性とリチウムイオン輸率の両特性に優れたゲル状電解質の開発が切望されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のポリマー電解質に比べてリチウムイオン輸率が優れ、さらにイオン伝導度も高いゲル状電解質を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するための本発明は、以下の各発明を包含する。

- (1) マトリックスポリマーと非水溶剤とリチウム無機塩からなるゲル状電解質に更にイオン交換纖維を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用ゲル状電解質。
- (2) 前記イオン交換纖維がアニオン交換纖維であることを特徴とする(1)項に記載されたリチウムイオン二次電池用ゲル状電解質。
- (3) イオン交換纖維がゲル状電解質中に0.01~1重量%含まれていることを特徴とする(1)又は(2)項に記載されたリチウムイオン二次電池用ゲル状電解質。
- (4) 前記(1)~(3)項のいずれかに記載されたリチウムイオン二次電池用ゲル状電解質を、リチウム複合酸化物材料からなる正極活性物質と、導電性炭素物質からなる負極との間に配置した構造を有するリチウムイオン二次電池。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のリチウムイオン二次電池用ゲル状電解質は、マトリックスポリマーとリチウム無機塩と非水溶剤からなるゲル状電解質に、さらにイオン交換纖維、中でもアニオン交換纖維を加えることによって構成されている。このようなゲル状電解質中では、リチウム無機塩がリチウムカチオン(リチウムイオン)と対アニオンとに解離しており、この対アニオンがイオン交換纖維、中でもアニオン交換纖維を加えることにより、トラップされ、リチウムイオンのみが動けるようになるためリチウムイオン輸率が向上すると考えられる。

【0010】本発明のゲル状電解質に使用されるイオン交換纖維、中でもアニオン交換纖維としては、アミン変性アクリル纖維、4級アンモニウム塩変性アクリル纖維、4級ピリジニウム塩変性アクリル纖維、トリメチルアンモニウム塩変性アクリル纖維、アミン変性ポリスチレン纖維、4級アンモニウム塩変性ポリスチレン纖維、4級ピリジニウム塩変性ポリスチレン纖維、トリメチルアンモニウム塩変性ポリスチレン纖維、アミン変性ポリスチレン-ポリエチレン複合纖維、4級アンモニウム塩変性ポリスチレン-ポリエチレン複合纖維、アミン変性ポリスチレン-ポリプロピレン複合纖維、4級アンモニウム塩変性ポリスチレン-ポリプロピレン複合纖維、4級ピリジニウム塩変性ポリスチレン-ポリプロピレン複合纖維等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0011】イオン交換纖維の纖維長は1~10mm、纖維径は5~30μmの範囲が好ましい。纖維長が10mmを超えるか、又は纖維径が30μmを超えると、著しく分散性が悪化してしまい、均一なゲル状電解質を得ることができない。本発明のゲル状電解質において、イ

オン交換纖維の配合量はゲル状電解質中に0.01~2重量%が好ましい。これより低い値であると、効果が発現されなくなり、またこれより高い値であると著しく分散性が悪化してしまい、均一なゲル状電解質を得ることができない。

【0012】ゲル状電解質に使用されるマトリックスポリマーは架橋方法の違いにより化学架橋型と熱架橋型に分類される。本発明のゲル状電解質に使用されるマトリックスポリマーは、そのどちらを用いても良いが、化学架橋型の方が好ましい。

【0013】化学架橋型ゲル状電解質のマトリックスポリマーとしては、アクリレート基、メタクリレート基、ビニルエーテル基、チオール基等のラジカル重合性官能基を含有する化合物等が用いられ、化学架橋体を形成させるために1官能性ラジカル重合性化合物(モノマー)と2官能性ラジカル重合性化合物(架橋剤)とから成る。モノマーの1官能性アクリレート化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、プロピレンアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ベンチルアクリレート、イソベンチルアクリレート、ネオベンチルアクリレート、tert-ベンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メトキシエチレンオキシドアクリレート、メトキシポリエチレンオキシドアクリレート、メトキシポリプロピレンオキシドアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシポリエチレンオキシドアクリレート、フェノキシプロピレンオキシドアクリレート、アクリル酸ダイマー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。さらに1官能性メタクリレート化合物は、前記1官能性アクリレート化合物のアクリル変性ではなくメタクリレート変成されたもの、また1官能性ビニルエーテル化合物は、同じく1官能性アクリレート化合物のアクリル変性ではなくビニルエーテル変成されたもの、また1官能性チオール化合物は、同じく1官能性アクリレート化合物のアクリル変性ではなくチオール変性されたものである。

【0014】架橋剤の2官能性アクリレート化合物としては、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。さらに2官能性メタクリレート化合物は、前記2官能性アクリレート化合物のアクリル変性ではなくメタ

クリレート変成されたもの、また2官能性ビニルエーテル化合物は、同じく2官能性アクリレート化合物のアクリル変性ではなくビニルエーテル変成されたもの、また2官能性チオール化合物は、同じく2官能性アクリレート化合物のアクリル変性ではなくチオール変性されたものである。これらモノマーと架橋剤の配合比率は、モノマー/架橋剤=100/1~100/10モル%で配合される。

【0015】前記架橋体はマトリックスポリマーとしてゲル状電解質中に5~50重量%含有されることが好ましい。

【0016】化学架橋型ゲル状電解質の架橋反応は、熱重合、紫外線(UV)照射重合のどちらでも良く、通常適当な重合開始剤を使用して行われる。熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、ベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、メチルエチルケトンバーオキサイド、ビス-(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート、ジイソプロピルバーオキシカーボネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。UV重合開始剤としては、ベンジルジメチルケタール、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイルイソブチルエーテル、トリメチルシリルベンゾフェノン、ベンゾイン、2-メチルベンゾイン、4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これら重合開始剤の使用量はゲル状電解質構成物質全量に対し、0.005~1重量%、好ましくは0.01~0.8重量%である。

【0017】架橋反応は、熱重合の場合、化合物の混合物を30~90°C、好ましくは35~80°Cの加熱条件下、0.5~8時間、好ましくは2~6時間保持することによって行うことができる。またUV重合の場合、化合物の混合物を波長365nm、光量10~50mW/cm²の照射条件下、5~60分間保持することによって行うことができる。

【0018】本発明のゲル状電解質に使用される非水性溶剤としては、通常リチウムイオン電池用の電解液や、ゲル状電解質に使用される有機溶剤が使用される。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、*t*-ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシプロパン、3-メチル-2-オキサゾリドン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン、*t*er*t*-ブチルエーテル、イソブチルエーテル、1,2-エトキシメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリ

コールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングライム、エチレンジグライム、メチルジグライム、メチルトリグライム、メチルテトラグライム、磷酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ジメチルスルホキシド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルビロリドン、N-ビニルビロリドン、スルホラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。さらにこれらの2種類以上の混合物を用いても良い。

【0019】本発明のゲル状電解質に使用されるリチウム無機塩としては、通常リチウムイオン二次電池として公知のリチウム無機塩類を使用することができる。例えば四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、LiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃OSO₂)₂、LiCH₃SO₃、LiC(CF₃OSO₂)₃、LiC(CF₃SO₂)₂、LiCl、LiBr等が使用可能であるが、これらに限定されるものではない。これらのリチウム無機塩類は、これらと反応性ではない有機溶剤に溶解した状態でマトリックスポリマーと混合される。混合量は非水性溶剤1リットルに対し、0.5~2モル%、好ましくは0.8~1.5モル%である。

【0020】本発明のゲル状電解質を用いたリチウムイオン二次電池は、ゲル状電解質を挟んで通常の正極材料と負極材料を配置することによって構成される。正極材料及び負極材料は、リチウムイオン二次電池に使用される材料として公知のものを使用することができる。

【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0022】【実施例1】

(ゲル状電解質の調整)

非水溶剤：エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを重量比1:1で配合したもの。

リチウム無機塩：四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)

化学架橋型ゲル状電解質：モノマーとしてメチルメタクリレート〔東京化成(株)製〕2.1g、架橋剤としてトリエチレングリコールジメタクリレート〔東京化成(株)製〕0.06gを100/1のモル比で配合したもの。

イオン交換繊維：繊維長2mm、繊維径1.2μmの4級アンモニウム塩変性アクリル繊維〔東洋紡績(株)製エクスフレッシュ〕

熱重合開始剤：アゾビスイソブチロニトリル〔東京化成(株)製〕

上記各成分から下記の方法でゲル状電解質を調整した。

非水溶剤1リッターに対しリチウム無機塩1モル溶解させたもの〔三菱化学(株)製ソルライト〕4.9gと、化学架橋型ゲル状電解質2.16g(全体の30重量%がマトリックスポリマー)とイオン交換纖維0.01g(全体の重量に対して0.14%)とを10mlのガラス製サンプル瓶に秤り取り混合した。さらに熱重合開始剤を2.1mg(全体の重量に対して0.03%)添加した。ガラス製サンプル瓶に蓋をし、良く振った後、内径6.9mmガラス製シャーレに移し取り、60°Cにて6時間反応させてゲル状電解質を調整した。試料の調整及びゲルの作製は、全てアルゴンガス雰囲気下、ドライボックス内にて行った。

【0023】(リチウムイオンの伝導度および輸率の測定)作製したゲル状電解質を20×20mmに切出し、同じく20×20mmに切った厚さ200μmのリチウム金属箔の電極で挟み、さらにその外側をニッケル金属箔の集電体、最外層をガラスプレートで挟みイオン伝導度測定用セルを作製した。イオン伝導度の測定は、交流

$$I_0 = 0.005 / (R_{e^0} + R_b^0)$$

$$t_{Li^+} = \{ I_s (0.005 - I_0 R_{e^0}) \} / (I_0 (0.005 - I_s R_{e^0}))$$

(3)

結果を表1に示す。尚セル作製の作業及びイオン伝導度の測定は、全てアルゴンガス雰囲気下のドライボックス内で行った。

【0024】[実施例2]実施例1において、イオン交換纖維の4級アンモニウム塩変性アクリル纖維の代わりにトリメチルアンモニウム変性ポリスチレン-ポリエチレン複合纖維〔東レ(株)製IONEX TIN-200〕を0.01g(全体の重量に対して0.14%)を使用した以外は実施例1と同様にしてゲル状電解質の調整を行

インピーダンス測定法を用い、測定機器はボテンシオスタットS1-1287〔東陽テクニカ(株)製〕、フリーエンシーレスピンスアナライザ1250〔東陽テクニカ(株)製〕を使用し、測定条件は周波数0.1Hz～65kHz、印加電圧5mV、測定温度25°Cにて行い、Cole-Cole-Plot法によりバルク抵抗(R_b^0)と定電圧電解前界面抵抗(R_{e^0})を求める。さらに作製したゲル状電解質の厚さ(d)を個別に測定する。このバルク抵抗とゲル状電解質の厚さから次式(1)によりイオン伝導度(σ)を算出した。(単位S/cm)

$$\sigma = d / R_b^0 \quad (1)$$

また、印加電圧5mVにて定電圧電解を2時間行い定常電流値(I_s)を求め、さらにもう一度交流インピーダンス測定を続けて行い、定電圧後界面抵抗(R_{e^s})を求める。これら定電圧電解前界面抵抗と定電圧電解後界面抵抗、および極限電流値によりリチウムイオン輸率(t_{Li^+})を次式(2)および(3)より算出した。

(2)

$$t_{Li^+} = \{ I_s (0.005 - I_0 R_{e^0}) \} / (I_0 (0.005 - I_s R_{e^s}))$$

った。得られた電解質について、実施例1と同様にセル作製の作業及びイオン伝導度および輸率の測定を行い、結果を表1に示した。

【0025】[比較例1]実施例1においてイオン交換纖維を使用しない以外は実施例1と同様にしてゲル状電解質の調整を行った。実施例1と同様にセル作製の作業及びイオン伝導度の測定を行い、結果を表1に示した。

【0026】

【表1】

	イオン伝導度 S/cm	リチウムイオン輸率
実施例1	2.5×10^{-3}	0.55
実施例2	1.5×10^{-3}	0.51
比較例1	2.0×10^{-3}	0.25

【0027】

【発明の効果】表1から明らかなように、本発明のイオン交換纖維、中でもアニオン交換纖維を含有するゲル状電解質は、十分なイオン伝導度と優れたりチウムイオン

輸率を示しており、リチウムイオン二次電池用のゲル状電解質として適したものである。したがって本発明のゲル状電解質は、リチウムイオン二次電池の性能向上に大きく貢献するものである。